

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 540 884 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.06.95**

(51) Int. Cl.⁶: **B05D 3/06**, B05D 7/16,
B05D 7/00

(21) Anmeldenummer: **92116937.1**

(22) Anmeldetag: **03.10.92**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen unter Verwendung von radikalisch und/oder kationisch polymerisierbaren Klarlacken.**

(30) Priorität: **08.10.91 DE 4133290**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.93 Patentblatt 93/19

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 118 705
EP-A- 0 323 061
US-A- 4 326 001

(73) Patentinhaber: **Herberts Gesellschaft mit be-
schränkter Haftung**
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal (DE)

(72) Erfinder: **Bastian, Udo, Dr.**
Heinrich-Hertz-Strasse 18
W-4030 Ratingen (DE)
Erfinder: **Stein, Manfred, Dr.**
Diepenbroich-Strasse 6
W-5030 Hürth (DE)

(74) Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal, Leifert**
Brucknerstrasse 20
D-40593 Düsseldorf (DE)

EP 0 540 884 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung mit einem mechanisch stabilen schnelltrocknenden Klarlacküberzug auf Basis von strahlenhärtenden Systemen.

Heutige Automobilserienlackierungen bestehen meist aus einer Klarlack/Basislack-Decklackierung, die auf eine elektrophoretisch grundierte und mit Füller beschichtete Karosserie aufgebracht wird. Dabei werden Basislack und Klarlack bevorzugt naß-in-naß appliziert, d.h. der Basislack wird nach einer Abluftzeit gegebenenfalls unter Erwärmen und nach anschließender Applikation eines Klarlackes gemeinsam mit diesem eingebrannt, wie z.B. in EP-A 38 127 und 402 772 beschrieben wird. In diesem Zusammenhang geeignete Klarlacke sind z.B. in den EP-A-38 127 und 184 761 beschrieben. Der Einbrennvorgang in der industriellen Serienlackierung erfordert lange Trocknerstrecken, naturgemäß vergeht ein gewisser Zeitraum bis die Klebfreiheit des Lackes erreicht ist, so daß besondere Maßnahmen ergriffen werden müssen, um Staubeinschlüsse auf der Oberfläche zu vermeiden.

Sowohl im Falle der Verwendung von einkomponentigen (1K) als auch von zweikomponentigen (2K) Klarlacken ist der Lackiervorgang mit Emissionen von umweltschädlichen Lösemitteln oder Spaltprodukten aus der Vernetzungsreaktion verbunden. Im Falle von beispielsweise isocyanatvernetzenden 2K-Klarlacken z.B. nach DE-OS 33 22 037 oder DE-PS 36 00 425 ist ein Overspray-Recycling naturgemäß nicht möglich.

In der JP-A-6213 2570 werden UV-Klarlacke beschrieben, die zum Schutz von elektrischen Instrumenten für die Haushalts- und Automobilindustrie dienen. Sie werden in dünner Schicht aufgetragen, eine mehrfache Vorbeschichtung findet nicht statt.

In den EP-A-0 118 705 und GB-A-2 226 566 werden UV-härtbare Schichten für den Automobilunterbodenbereich als Steinschlagschutz beschrieben. Die Schichten werden bis zum 180 µm dick aufgetragen. Sie sind weich und elastisch eingestellt und nicht schleifbar.

In der EP-A-0 247 563 werden Beschichtungen beschrieben, die als Decklack einen Überzug aufweisen, der parallel zu einer Isocyanat-Hydroxylgruppen-Vernetzungsreaktion zusätzlich durch UV-Bestrahlung vernetzt wird. Der bei der Applikation anfallende Overspray des Überzugsmittels ist aufgrund der chemischen Reaktion nicht mehr einem Recycling zu unterziehen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Lackiervorgehen für eine Mehrschichtlackierung, insbesondere für die Kraftfahrzeugindustrie zur Verfügung zu stellen, bei dem als Decklacküberzug ein Klarlack eingesetzt wird, der eine schnelle Vernetzung er-

laubt, bei dem der Overspray nach der Applikation recycelbar ist, und bei dem der erhaltene Überzug auf dem Substrat eine glänzende oder matte harte klare Decklackierung ergibt.

Es hat sich gezeigt, daß dieses Ziel erreicht werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf eine vorher getrocknete Basecoatschicht (Basislackschicht) ein flüssiger Klarlack aufgebracht wird, der ausschließlich über radikalische und/oder kationische Polymerisation vernetzt werden kann. Die Applikation des Klarlacks erfolgt unter Abschirmung des Tageslichts, gegebenenfalls bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge über 550 nm. Der beim Auftrag des Klarlacks anfallende Overspray wird gesammelt und kann gegebenenfalls nach Wiederaufbereitung erneut zur Lackierung eingesetzt werden. Die Härtung der Klarlackschicht erfolgt anschließend durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung oder wird durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung eingeleitet.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß auch temperaturempfindliche Substrate mit einer beständigen Decklacksschicht versehen werden können. Ebenso können durch kurze Reaktions- und Trockenzeiten Verunreinigungen der frisch lackierten Oberfläche vermieden werden. Die so erhaltenen Oberflächen weisen ein gutes optisches Verhalten und eine hohe Kratzbeständigkeit auf.

Bei den erfindungsgemäß verwendbaren Lacksystemen handelt es sich um strahlenhärtende Überzugsmittel, die ausschließlich über radikalische oder kationische Polymerisation oder Kombinationen davon vernetzen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind festkörperreiche wäßrige Systeme, die als Emulsion vorliegen. Es können aber auch lösemittelhaltige Überzugsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt handelt es sich um 100%-Lacksysteme, die ohne Lösungsmittel und ohne Wasser appliziert werden können. Die strahlenhärtenden Klarlacke können als unpigmentierte oder transparent pigmentierte gegebenenfalls mit löslichen Farbstoffen gefärbte Decklacke formuliert sein.

Die Klarlacküberzüge können auf übliche Basecoats aufgebracht werden. Diese können lösemittelbasierende, wäßrige oder Pulver-Basecoats sein. Die Basecoats enthalten übliche physikalisch trocknende und/oder chemisch vernetzende Bindemittel, anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Metallic- oder Perlglanzpigmente sowie weiter lackübliche Hilfsstoffe, wie z. B. Katalysatoren, Verlaufsmittel oder Antikratermittel. Diese Basecoats werden auf übliche Substrate entweder direkt oder auf vorbeschichtete Substrate aufgebracht. Die Substrate können vor dem Aufbringen des Basecoats z. B.

mit üblichen Grundierungs-, Füller- und Zwischenschichten versehen werden, wie sie z. B. für Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor üblich sind. Als Substrate sind Metall oder Kunststoffteile geeignet.

Vor der Beschichtung mit strahlenhärtenden Lacken werden die Untergrundschichten unter solchen Bedingungen getrocknet oder eingebrannt, daß sie nur geringe Anteile von flüchtigen Substanzen enthalten. Besonders zum Zeitpunkt der strahleninduzierten Vernetzungsreaktion der Klarlacküberzugsschicht sollen keine wesentlichen Anteile an flüchtigen Bestandteilen mehr in der Basischicht enthalten sein. Solche Bestandteile können Glanz- und Haftungsstörung im Klarlackfilm bewirken. Die Trocknung der Basisschicht kann bei Umgebungstemperatur oder Temperaturen bis zu 150 °C erfolgen. Dabei ist eine chemische Vernetzungsreaktion nicht ausgeschlossen.

Im besonders bevorzugten Fall von lösungsmittelfreien strahlenhärtenden Klarlack-Systemen ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Metallic-Basecoats als Basisschicht eine besonders gute Metalleffektausbildung zu erreichen.

Nach dem Auftragen und Trocknen des Basislacks wird das Werkstück mit dem strahlenhärtenden Decklack versehen. Das Beschichtungsverfahren bis zum Austritt des Werkstücks aus der Beschichtungseinheit wird unter Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Dazu werden gegebenenfalls notwendige Maßnahmen zur Abschirmung von anderen Lichtquellen eingesetzt, z. B. Lichtschleusen an Ein- und Ausgängen der Lackieranlagen, Filter vor Lichtquellen oder reflexverhindernde Maßnahmen. Es werden nur Lichtquellen eingesetzt, deren Emissionsspektrum oberhalb 550 nm beginnt. Es sind z. B. mit UV-Filtern oder Gelbfiltern versehene Lampen. Die Beleuchtung kann gegebenenfalls auch durch Fenster von außen erfolgen. In Verfahrensschritten, die automatisch ablaufen und keiner optischen Kontrolle bedürfen, kann selbstverständlich auch unter Lichtausschluß gearbeitet werden, so daß die vorstehend genannten Lichtquellen nur im Falle einer auftretenden Störung eingeschaltet werden müssen. Im Fall einer reinen Elektronenstrahlhärtung mit angepaßten Lacksystemen kann auch unter üblichen Lichtbedingungen gearbeitet werden.

Die Applikation des strahlenhärtbaren Lackes kann durch alle üblichen Spritzapplikationsmethoden durchgeführt werden, wie z. B. Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischen Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls gekoppelt mit Heißspritzapplikation, wie z. B. Hot-Air-Heißspritzen, bei Temperaturen von maximal 70 - 80 °C, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden und bei der kurzzeitig einwirken-

den thermischen Belastung keine Veränderung des Lackmaterials und des wiederaufzubereitenden Oversprays eintritt. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß das Lackmaterial nur kurzzeitig in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die Spritzkabine wird mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für das Overspray, z. B. dem Lackmaterial, betrieben wird. Die Spritzkabine besteht aus Materialien, die eine Kontamination des recycelbaren Materials ausschließen und vom umlaufenden Medium nicht angegriffen werden. Beispiele dafür sind Edelstahl oder geeignete Kunststoffe.

Durch die Vermeidung von Licht einer Wellenlänge von unter 550 nm werden das eingesetzte Lackmaterial und der Overspray nicht beeinflusst. Es ist also eine direkte Wiederaufbereitung möglich. Die Recycling-Einheit umfaßt im wesentlichen eine Filtrationseinheit sowie eine Mischvorrichtung, die ein regelbares Verhältnis von frischem Lackmaterial zu aufgearbeitetem und gegebenenfalls umlaufenden Lackmaterial einhält. Weiterhin sind Vorratsbehälter und Pumpen sowie Steuereinrichtungen vorhanden. Bei Verwendung von nicht 100%igem Lackmaterial ist noch eine Zumischvorrichtung für ein Konstanthalten von flüchtigen Bestandteilen, wie der organischen Lösungsmittelanteile oder des Wassers, notwendig.

Appliziert wird so, daß bevorzugt Trockenschichtdicken von 10 - 80 µm, besonders bevorzugt 30 - 60 µm, erreicht werden. Der Klarlackauftrag kann gegebenenfalls in mehreren Schichten erfolgen.

Nach dem Auftragen des Klarlacküberzugsmittels wird das beschichtete Substrat gegebenenfalls nach einer Ruhezeit dem Vernetzungsprozeß unterworfen. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf, zur Entgasung des Lackfilms oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen, wie Lösungsmittel, Wasser oder CO₂, wenn das Lackmaterial mit überkritischen Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist, wie z. B. in EP-A-321 607 beschrieben. Sie kann gegebenenfalls auch durch erhöhte Temperaturen bis 80 °C, bevorzugt bis 60 °C, unterstützt werden.

Der eigentliche Strahlenhärtungsprozeß kann entweder mit UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen oder mit von anderen Strahlenquellen ausgehender aktinischer Strahlung durchgeführt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird bevorzugt unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Das kann beispielsweise durch Zuführen von CO₂, N₂ oder durch Einsatz eines Gemischs aus beiden direkt an die Substratoberfläche geschehen.

Es kann auch im Falle der UV-Härtung unter Inertgas gearbeitet werden. Wird nicht unter Schutzgas gearbeitet, kann Ozon entstehen. Dieses

kann beispielsweise durch Absaugen entfernt werden.

Als Strahlenquelle sind UV-Strahler oder Elektronenstrahlquellen bevorzugt. UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 - 420 nm, bevorzugt 200 - 400 nm, sind beispielsweise: gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z. B. UV-emittierende Dioden. Als besonders im langwelligen UV-Bereich emittierende Strahlenquellen sind sogenannte Schwarzlichtröhren geeignet. Gegebenenfalls können Maßnahmen gegen die Wärme der Strahlungsquelle getroffen werden, z. B. durch Wasser- oder Luftkühlung.

Elektronenstrahlquellen sind z. B. nach dem Kathodenstrahlprinzip arbeitende Punktstrahler (z. B. der Fa. Polymerphysik, Tübingen) oder Linear-kathoden, die nach dem Elektrocurtain^R-Prinzip arbeiten (z. B. von Fa. Energie Science Inc.). Sie haben eine Strahlungsleistung von 100 keV bis 1 MeV. Auch Kombinationen dieser Strahlenquellen sind möglich.

Sowohl die Elektronenquellen als auch die UV-Strahlenquellen können auch diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Besonders geeignet sind dann Laserlichtquellen oder Elektronenquellen. Eine andere Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht durch Vorschaltung von z. B. beweglichen Blenden (Shutter).

Als Hilfselemente können übliche in der technischen Optik verwendete Lichtsteuersysteme, wie z. B. Absorptionsfilter, Reflektoren, Spiegel, Linsensysteme, oder Lichtwellenleiter eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann die Bestrahlung so durchgeführt werden, daß in einer Stufe eine durchgehende Vernetzung der Klarlackschicht erfolgt. Es kann jedoch auch günstig sein, zunächst eine Vorgelierung des Überzugsfilms durch UV-induzierte Vernetzung, z. B. in einer ersten Zone mit Schwarzlichtbestrahlung durchzuführen und anschließend weiter in einer zweiten oder mehreren Stufen zu vernetzen, beispielsweise durch erneute UV-Bestrahlung oder Bestrahlung mit Elektronenstrahlen.

Die Anordnung der Strahlenquelle ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten des Werkstückes und der Verfahrensparameter angepaßt werden.

Beispielsweise kann das Werkstück im Ganzen bestrahlt werden, oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Werkstück bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle über das Substrat geführt werden und den Vernetzungsprozeß einleiten. Um eine Vernetzungsreak-

tion auf allen Seiten des Werkstückes zu erreichen, ist auch gegebenenfalls ein Bewegen des Substrats vor den Strahlenquellen um Längs- oder Querachsen möglich.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 - 25 cm, besonders bevorzugt 5 - 10 cm, zur Naßlackoberfläche. Im Falle der Verwendung eines UV-Lasers ist ein größerer Abstand möglich.

Selbstverständlich können die als Beispiele aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozeßschritt erfolgen oder in zeitlich oder räumlich voneinander getrennten Prozeßschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich von 0,1 Sekunden bis 30 Minuten, je nach Lacksystem und Strahlenquelle. Bevorzugt ist eine Zeit von unter 5 Minuten. Die Bestrahlungsdauer wird so gewählt, daß eine vollständige Aushärtung erreicht wird, d. h. die Ausbildung der geforderten technologischen Eigenschaften gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor, z. B. von Automobilkarossen oder deren Teilen verwenden.

Ein Problem bei der Beschichtung von Automobilkarossen mit strahlenhärtenden Lacksystemen liegt in der Aushärtung in nicht direkt der Strahlung zugänglichen Bereichen (Schattenbereichen), wie z. B. Hohlräumen, Falzen und anderen konstruktionsbedingten Hinterschneidungen. Dieses Problem kann z. B. durch Einsatz von Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern unter Verwendung einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Innen-, Motor-, Hohlräumen oder Kanten gelöst werden.

Zusätzlich ist es möglich, eine thermische Aktivierung zur Vernetzung des Überzugsmittels auf solchen Flächen anzuwenden, die nur in nicht ausreichender Weise dem Strahlungsvernetzungsprozeß unterworfen werden können. Beim Einsatz von radikalisch polymerisierbaren Überzugsmitteln kann es hierzu günstig sein, thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren zu verwenden, so daß im Anschluß an die Bestrahlung oder gleichzeitig mit der Bestrahlung eine thermisch aktivierte radikalische Polymerisation durchgeführt werden kann. Beim Einsatz von kationisch polymerisierbaren Überzugsmitteln ist es nicht notwendig, spezielle thermisch aktivierbare Initiatoren zu verwenden. Die durch die Strahlungsenergie eingeleitete kationische Polymerisation pflanzt sich auch in die Schattenbereiche z. B. nicht oder nur wenig bestrahlter Flächen, fort. Es ist allerdings auch in diesem Falle günstig zu erwärmen, um die Polymerisation in den Schattenbe-

reichen zu unterstützen.

Erfindungsgemäß können strahlenhärtende Klarlack-Überzugsmittel eingesetzt werden, die im Prinzip bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Es handelt sich entweder um radikalisch härtende Systeme, d. h. durch Einwirkung von Strahlung auf das Überzugsmittel entstehen Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion auslösen, oder es handelt sich um kationisch härtende Systeme, bei denen durch Bestrahlung aus Initiatoren Lewis-Säuren gebildet werden, die zum Auslösen der Vernetzungsreaktion dienen.

Bei den radikalisch härtenden Systemen handelt es sich z. B. um Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die olefinische Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Diese Prepolymere können gegebenenfalls in Reaktivverdünnern, d. h. reaktiven flüssigen Monomeren, gelöst sein. Zusätzlich können Überzugsmittel dieser Art noch übliche Initiatoren, Lichtschutzmittel, gegebenenfalls transparente Pigmente, lösliche Farbstoffe, sowie weitere lacktechnische Hilfsmittel enthalten.

Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acryl-Copolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, Amino(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate. Das Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) liegt bevorzugt im Bereich von 200 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 2000. (Meth)Acryl bedeutet hier und im folgenden dabei Acryl und/oder Methacryl.

Werden Reaktivverdünner verwendet, so werden sie im allgemeinen zwischen 1 - 50 Gew.% eingesetzt, bevorzugt 5 - 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymeren und Reaktivverdünnern. Sie können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykol-di(meth)acrylat und Hexandiol-di(meth)acrylat, sowie deren Gemische. Sie dienen zur Beeinflussung der Viskosität und von lacktechnischen Eigenschaften, wie z. B. der Vernetzungsdichte.

Photoinitiatoren für radikalisch härtende Systeme können z. B. in Mengen von 0,1 - 5 Gew.% eingesetzt werden, bevorzugt 0,5 - 3 Gew.%, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren.

Es ist günstig, wenn ihre Absorption im Wellenlängenbereich von 260 - 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und Derivate, Benzil und Derivate, Benzophenon und Derivate, Acetophenon und Derivate, z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon, Thioxanthon und Derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z. B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z. B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren können im Bedarfsfall, beispielsweise für die Bestrahlung mit Schwarzlichtröhren, übliche Sensibilisatoren, wie Anthracen in üblichen Mengen mitverwendet werden. Zusätzlich können gegebenenfalls thermisch aktivierbare radikalische Initiatoren eingesetzt werden. Diese bilden ab 80 - 120 °C Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei der thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen können. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen zwischen 0,1 - 5 Gew.%, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren. Die Initiatoren können auch im Gemisch eingesetzt werden.

Bindemittel für kationisch polymerisierbare Überzugsmittel sind beispielsweise polyfunktionelle Epoxyoligomere, die mehr als zwei Epoxygruppen im Molekül enthalten. Es ist günstig, wenn die Bindemittel frei von aromatischen Strukturen sind. Solche Epoxyoligomere sind beispielsweise in der DE-OS 36 15 790 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Polyalkylenglykoldiglycidylether, hydrierte Bisphenol-A-Glycidylether, Epoxyurethanharze, Glycerintriglycidylether, Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylester von Dimersäuren, epoxidierte Derivate des (Methyl)cyclohexens, wie z. B. 3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl-(3,4-epoxycyclohexan)carboxylat oder epoxidiertes Polybutadien. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Polyepoxidverbindungen liegt bevorzugt unter 10000.

Sind zur Applikation niedrige Viskositäten notwendig, so können diese durch Reaktivverdünner, d. h. reaktive flüssige Verbindungen, wie z. B. Cyclohexenoxid, Butenoxid, Butandioliglycidylether oder Hexandioliglycidylether eingestellt werden. Weitere reaktive Lösungsmittel als Beispiel sind Alkohole, Polyalkylenglykole, Polyalkohole, hy-

droxyfunktionelle Polymere, cyclische Carbonate oder Wasser. Diese können auch feste Bestandteile gelöst enthalten, wie beispielsweise feste Polyalkohole, wie Trimethylolpropan.

Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme werden in Mengen von 0,5 - 5 Gew.% allein oder in Kombination eingesetzt, bezogen auf die Summe von kationisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren. Es sind Substanzen, die als Onium-Salze bekannt sind, die unter Bestrahlung photolytisch Lewis-Säuren freisetzen. Beispiele dafür sind Diazoniumsalze, Sulfoniumsalze oder Jodoniumsalze. Besonders bevorzugt sind Triarylsulfoniumsalze.

Nicht-reaktive Lösungsmittel für radikalisch und kationisch härtende Systeme sind übliche Lacklösemittel, wie Ester, Ether, Ketone, beispielsweise Butylacetat, Ethylenglykolether, Methylethylketon, Methylisobutylketon sowie aromatische Kohlenwasserstoffe. Für radikalisch polymerisierbare Systeme sind auch C₂-C₄-Alkanole und bevorzugt Wasser als Lösungsmittel geeignet.

Den erfindungsgemäß verwendeten Klarlacken werden bevorzugt Lichtschutzmittel zugesetzt. Beispiele dafür sind Phenylsalicylate, Benzotriazol und Derivate, HALS-Verbindungen sowie Oxalanilid-Derivate, gegebenenfalls auch in Kombination. Übliche Konzentrationen betragen 0,5 - 5 Gew.%, bevorzugt 1 - 2 Gew.%, bezogen auf den gesamten Klarlack. Es muß bei der Auswahl der Lichtschutzmittel darauf geachtet werden, daß die Initiierung der Vernetzung durch die Lichtschutzmittel nicht beeinträchtigt wird und daß die verwendeten Lichtschutzmittel gegen die Strahlung des Strahlenhärtungsprozesses stabil sind.

Weitere Additive sind beispielsweise Elastifizierungsmittel, Polymerisations-Inhibitoren, Entschäumer, Verlaufsmittel, Antioxidationsmittel, transparente Farbstoffe oder optische Aufheller.

Gegebenenfalls können dem Überzugsmittel transparente farblose Füllstoffe und/oder Pigmente zugegeben werden. Die Menge beträgt bis zu 10 Gew.%, bezogen auf den gesamten Klarlack. Beispiele sind Siliciumdioxid, Glimmer, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Bariumsulfat. Die Teilchengröße liegt bevorzugt unter 200 nm. Bei UV-härtbaren Systemen ist darauf zu achten, daß der Überzugsfilm in der verwendeten Schichtdicke noch für UV-Strahlung transparent bleibt. Weitere verwendbare Additive sind beispielsweise übliche Mattierungsmittel anorganischer oder organischer Art. Diese können in üblichen Mengen beispielsweise bis zu 10 Gew.% zugesetzt werden. Beispiele für Mattierungsmittel sind Silikate, pyrogene Kieselsäuren, wie Aerosil, Bentone, oder auskondensierte und vernetzte Harnstoff-Formaldehydharze, natürliche und synthetische Wachse. Die Teilchengrößen derartiger Mattierungsmittel liegen im allgemeinen

bis zu 100 µm, bevorzugt bis zu 30 µm.

Die verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Herstellung von geeigneten strahlenhärtenden Klarlack-Überzugsmitteln sind bekannt. Es ist möglich, Systeme mit unterschiedlichem strahleninduziertem chemischem Vernetzungsmechanismus zu kombinieren. Dies können verschiedene radikalisch härtende Vernetzungssysteme oder kationisch härtende Vernetzungssysteme oder radikalisch und kationisch härtende Vernetzung miteinander kombiniert sein. Es sollte darauf geachtet werden, die Zusammensetzung so zu wählen, daß Lagerstabilität gegeben ist. Ebenso können unterschiedliche Reaktionsinitiierungsverfahren beispielsweise UV mit UV-Härtung, UV mit thermischer Initiierung oder Elektronenstrahlenhärtung mit UV-Härtung kombiniert werden.

Die verschiedenen Vernetzungsreaktionen können mit Gemischen der entsprechenden Initiatoren gestartet werden. Beispielsweise sind Gemische von UV-Initiatoren mit unterschiedlichem Absorptionsmaximum möglich. Auf diese Weise können unterschiedliche Emissionsmaxima einer oder mehrerer Strahlenquellen ausgenutzt werden. Dies kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen. So kann beispielsweise mit der Strahlung einer Strahlenquelle die Härtung eingeleitet und mit der einer anderen weitergeführt werden. Die Reaktion läßt sich dann zwei- oder mehrstufig, gegebenenfalls auch räumlich getrennt, durchführen. Die verwendeten Strahlenquellen können gleich oder verschieden sein.

Erfindungsgemäß ist es möglich, zuerst eine strahleninduzierte und anschließend oder gleichzeitig eine thermisch induzierte Vernetzungsreaktion durchzuführen. Dazu können gegebenenfalls neben einem oder mehreren Photoinitiatoren ein oder mehrere thermisch spaltende Initiatoren verwendet werden. Die Verwendung von Photoinitiatoren ist bei der Elektronenstrahlhärtung nicht notwendig.

Die zwei- oder mehrstufige Arbeitsweise kann günstig sein um zunächst beispielsweise eine Angelierung zu erzielen, wodurch sich z. B. Läufer auf lackierten senkrechten Flächen vermeiden lassen. Die Angelierung ist auch bei lösemittelhaltigen Systemen günstig, um eine Abduristung des Lösungsmittels zu gestatten.

Die Photoinitiatoren werden bevorzugt so gewählt, daß sie bei Licht mit einer Wellenlänge von über 550 nm nicht zerfallen. Bei Einsatz von thermisch spaltenden Initiatoren sind diese so zu wählen, daß sie unter Applikations-Bedingungen des Lackmaterials nicht zerfallen. Auf diese Art und Weise ist es möglich, den Overspray des Überzugsmittels direkt wieder aufzuarbeiten und einzusetzen, da eine chemische Reaktion während der Applikation vermieden wird.

Die Vernetzungsdichte des Lackfilms kann über die Funktionalität der eingesetzten Bindemittelbestandteile eingestellt werden. Die Auswahl kann so getroffen werden, daß der vernetzte Klarlacküberzug eine ausreichende Härte besitzt und ein zu hoher Vernetzungsgrad vermieden wird, um zu spröde Filme zu verhindern.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man Mehrschichtüberzüge, die einen Klarlacküberzug hoher Kratzfestigkeit und mit hohem Glanz umfassen sowie mit einer hohen mechanischen Beständigkeit. Dabei kann der Overspray des zu applizierenden Überzugsmittels aufgrund der Verfahrensparameter und des gewählten Vernetzungsmechanismus einer direkten Wiederverwertung zugeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Anwendung in der Kraftfahrzeug-Serienlackierung, beispielsweise zur Lackierung von Automobilkarossen und deren Teilen.

In allen nachfolgend beschriebenen Beispielen wurde die Applikation der strahlenhärtenden Klarlacke in einem ausschließlich durch Rotlichtquellen beleuchteten Raum (Lichtwellenlänge größer 600 nm) durchgeführt.

Beispiel 1

Durch Mischen folgender Bestandteile wurde ein strahlenhärtbares Klarlacküberzugsmittel formuliert:

Gew.-Teile

44,5 Novacure 3200 (aliphatisches Epoxyacrylat von Interorgana)

32,2 Ebecryl 264 (aliphatisches Urethanacrylat von UCB)

3,0 Irgacure 184 (Photoinitiator von CIBA)

10,0 Dipropylenglycoldiacrylat

10,0 Trimethylolpropanacrylat

0,3 Ebecryl 350 (Siliconacrylat von UCB)

Anschließend wurde, wie folgt, ein Lackaufbau hergestellt:

Ein KTL-grundiertes (20 µm) und mit handelsüblichem Füller (35 µm) vorbeschichtetes Blech wurde einmal mit üblichem Wasserbasislack, in einem zweiten Falle mit Lösemittelhaltigem Basislack (15 µm Trockenschichtdicke) beschichtet und danach in beiden Fällen 20 min bei 140 °C eingebrannt. Anschließend wurde obiges Lacksystem in einer Schichtdicke von 35 µm appliziert.

Das liegende Probeblech wurde zur Härtung bei 9 m/min Bandgeschwindigkeit mit zwei Quecksilbermitteldruckstrahlern von je 100 W/cm Leistung im Abstand von 10 cm zur auszuhärtenden Oberfläche (Bestrahlungsdauer somit 1 - 2 sec) bestrahlt. Man erhielt eine gut haftende, glänzende und harte Oberfläche sowohl auf Wasserbasecoat als auch auf konventionellem Basecoat.

Beispiel 2

Gew.-Teile:

40,5 Novacure 3200

27,5 Ebecryl 264

2,0 C-C-spaltender Initiator (Tetraphenylethanderivat gem. DE-A-1219224)

2,0 Irgacure 184

10,0 Dipropylenglycoldiacrylat

10,0 Tripropylenglycoldiacrylat

0,3 Ebecryl 350

7,7 Vinyltoluol

In analoger Weise wie in Beispiel 1 wurde ein in diesem Falle jedoch beidseitig beschichtetes Probeblech hergestellt und nach Applikation des obenstehenden strahlenhärtbaren Klarlackes freihängend nur von einer Seite bestrahlt, indem die zu bestrahlende Seite mit einem Abstand von 10 cm innerhalb 5 sec an einem wie in Beispiel 1 genannten Quecksilbermitteldruckstrahler gleichförmig entlang bewegt wurde.

Die durch Strahlung nur teilvernetzte klebrige Rückseite wurde 15 min bei 110 °C im Umluftofen eingebrannt.

Auf beiden Seiten des Probebleches erhielt man Oberflächen mit wie in Beispiel 1 beschriebenen Eigenschaften.

Beispiel 3

(Strahlungsinduziert kationisch härtender Klarlack)

Gew.-Teile

60,0 Degacure K 126 (cycloaliphatisches Epoxid von DEGUSSA)

25,0 Araldit DY 026 (Hexandioldiglycidylether von CIBA)

4,5 Degacure KI 85 (Sulfoniumsalz von DEGUSSA)

0,5 Dynasilan Glymo (glycidylfunktionelles Silan von Dynamit Nobel)

10,0 Cyclohexanol

Unter Verwendung dieser Formulierung wurde völlig analog Beispiel 1 gearbeitet. Man erhielt ein gleichartiges Lackierergebnis.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit gleichem Lackierergebnis wiederholt.

Lediglich wurden die Basislackschichten hier 30 min bei 120 °C eingebrannt und vorbeschichtete Polycarbonatplatten verwendet.

Beispiel 5

Zu 100 Teilen des Klarlacküberzugsmittels aus Beispiel 1 wurden 2 Teile Anthracen als Sensibilisator hinzugefügt. Die Applikation erfolgte wie in

Beispiel 1 beschrieben. Anschließend wurde bei 1m/min Bandgeschwindigkeit liegend mit 10 Schwarzlichtröhren im Abstand von 10 cm zur Naßlackoberfläche (Bestrahlungszeit somit 90 - 120 sec) bestrahlt. Man erhielt eine klebrige, teilvernetzte Oberfläche. Danach wurde das Probeblech 5 min aufgehängt und anschließend freihängend bestrahlt, indem die noch klebrige Oberfläche mit einem Abstand von 10 cm innerhalb 5 sec an einem wie in Beispiel 1 genannten Quecksilbermitteltrockenstrahler gleichförmig entlang bewegt wurde. Man erhielt ein wie in Beispiel 1 genanntes Lackierungsergebnis. Die Oberfläche war läuferfrei.

Patentsprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung durch Auftrag eines Klarlacküberzugs auf eine getrocknete oder vernetzte farbgebende und/oder effektgebende Basislackschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung des Klarlacküberzugs ein ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Überzugsmittel verwendet wird, der Auftrag des Überzugsmittels bei einer Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Ausschluß von Licht erfolgt, worauf die Härtung durch energiereiche Strahlung eingeleitet und/oder durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mit UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm eingeleitet und/oder durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung durch Elektronenstrahlen eingeleitet und/oder durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit zwei oder mehreren Strahlungsquellen für energiereiche Strahlung nacheinander in zwei oder mehreren Stufen gehärtet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung nach einleitender Härtung durch energiereiche Strahlung zusätzlich auf thermischem Wege erfolgt oder auf thermischen Wege weitergeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem durch radikalische Polymerisation härtbaren Überzugsmittel durchgeführt wird, das einen oder mehrere

Photoinitiatoren und einen oder mehrere thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem durch kationische Polymerisation härtbaren Überzugsmittel durchgeführt wird, das einen oder mehrere Photoinitiatoren enthält.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Überzugsmittel durchgeführt wird, das transparente Pigmente und/oder lösliche Farbstoffe enthält.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzugsmittel verwendet wird, das im wesentlichen frei von Lösungsmitteln ist oder das Wasser als Lösungsmittel enthält.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Klarlacküberzug in einer Trocken-Schichtdicke von 10 - 80 µm aufgebracht wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel durch Spritzauftrag appliziert wird und anfallendes Overspray gegebenenfalls nach Ergänzung flüchtiger Anteile zum Spritzauftrag recycliciert wird.
12. Verwendung von gegebenenfalls transparente Pigmente und/oder lösliche Farbstoffe enthaltenden transparenten durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbaren Überzugsmitteln als Klarlacke bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen.
13. Verwendung nach Anspruch 12 bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor.

Claims

1. Process for the production of a multilayer lacquer coating by applying a clear lacquer coating onto a dried or crosslinked, coloured and/or effect base coat lacquer layer, characterised in that the clear lacquer coating is produced using a coating composition which may be cured exclusively by free-radical and/or cationic polymerisation, the coating composition is applied with illumination with light having a wavelength of above 550 nm or with exclusion of light, whereupon curing is initiated and/or effected by high-energy radiation.

2. Process according to claim 1, characterised in that curing is initiated and/or effected by UV radiation in a wavelength range of 180 to 420 nm.
3. Process according to one of the preceding claims, characterised in that curing is initiated and/or effected by electron beams.
4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that curing is performed sequentially in two or more stages with two or more sources of high-energy radiation.
5. Process according to one of the preceding claims, characterised in that, after initial curing by high-energy radiation, curing additionally proceeds thermally or is continued thermally.
6. Process according to claim 5, characterised in that it is performed with a coating composition curable by free-radical polymerisation, which coating composition contains one or more photoinitiators and one or more thermally activatable free-radical initiators.
7. Process according to claim 5, characterised in that it is performed with a coating composition curable by cationic polymerisation, which coating composition contains one or more photoinitiators.
8. Process according to one of the preceding claims, characterised in that it is performed with a coating composition which contains transparent pigments and/or soluble dyes.
9. Process according to one of the preceding claims, characterised in that a coating composition is used which contains substantially no solvents or which contains water as the solvent.
10. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the clear lacquer coating is applied to a dry film thickness of 10 to 80 μm .
11. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the coating composition is applied by spraying and any overspray is recycled for spray application, optionally after supplementing any volatile constituents.
12. Use of transparent coating compositions curable by free-radical and/or cationic polymerisation optionally containing transparent pigments

and/or soluble dyes as clear lacquers in the production of multilayer lacquer coatings.

13. Use according to claim 12 in the production of multilayer lacquer coatings in the automotive sector.

Revendications

1. Procédé de production d'un laquage multicouche par dépôt d'un revêtement de vernis transparent sur une couche de peinture de base colorée et/ou à effet spécial réticulée ou séchée caractérisé en ce que pour produire le revêtement de vernis transparent on utilise un revêtement durcissant exclusivement par voie radicalaire et/ou polymérisation cationique, le dépôt du revêtement a lieu avec éclairage par une lumière d'une longueur d'onde supérieure à 550 nm ou à l'abri de la lumière, ensuite on initialise le durcissement par un rayonnement énergétique et/ou on poursuit ainsi le durcissement complet.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on initialise le durcissement et/ou on le poursuit complètement avec un rayonnement UV dans le domaine de longueurs d'ondes de 180 à 420 nm.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on initialise et/ou on réalise complètement le durcissement par rayonnement électronique.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise le durcissement avec deux ou plusieurs sources de rayonnement énergétique successivement en deux étapes ou plus.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise le durcissement après initialisation du durcissement par rayonnement énergétique, en plus par des moyens thermiques ou on poursuit le durcissement par des moyens thermiques.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on réalise un revêtement durcissable par polymérisation radicalaire, qui contient un ou plusieurs photoinitiateurs et un ou plusieurs initiateurs de radicaux activables thermiquement.
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on le réalise avec un revêtement durcissable par polymérisation cationique, qui

contient un ou plusieurs photoinitiateurs.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on le réalise avec un revêtement qui contient des pigments transparents et/ou des colorants solubles. 5
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un revêtement qui est sensiblement exempt de solvants ou qui contient de l'eau comme solvant. 10
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement de vernis transparent de façon à obtenir une épaisseur de couche sèche de 10-80 μm . 15
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on applique le revêtement par dépôt par pulvérisation et qu'on recycle le surplus de pulvérisation obtenu après complément le cas échéant des tenueurs volatiles, pour réaliser à nouveau le dépôt par pulvérisation. 20 25
12. Utilisation de revêtements durcissables par polymérisation radicalaire et/ou cationique transparents contenant le cas échéant des pigments transparents et/ou des colorants solubles comme vernis transparents lors de la préparation de laquages multicouches. 30
13. Utilisation selon la revendication 12 pour produire des laquages multicouches dans le secteur des véhicules automobiles. 35

40

45

50

55